

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07062498  
PUBLICATION DATE : 07-03-95

APPLICATION DATE : 24-08-93  
APPLICATION NUMBER : 05209208

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : HIROMATSU KAZUO;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/50

TITLE : CORROSION RESISTANT MATERIAL EXCELLENT IN TOUGHNESS

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a material having satisfactory toughness, not causing weld crack, having bendability and high temp. strength comparable to those of carbon steel and excellent in corrosion resistance at high temp.

CONSTITUTION: This corrosion resistant material consists of, by weight,  $\leq 0.08\%$  C,  $\leq 0.4\%$  Si,  $\leq 1\%$  Mn, 13.0-15.0% Cr,  $\leq 1.5\%$  Mo, 0.2-2.0% Ni, 0.1-0.25% Nb,  $\leq 0.15\%$  Ti,  $\leq 0.06\%$  N and the balance Fe with inevitable impurities. This material has a high impact value even at its weld heat-affected zone and the corrosion resistance is  $\geq 3$  times as high as that of the conventional 12Cr steel.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平7-62498

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 3 月 7 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 2 C 38/00  
38/50

識別記号

3 0 2 Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-209208

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 8 月 24 日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 篠原 正朝

長崎市深堀町 5 丁目 717 番 1 号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 西尾 敏昭

長崎市深堀町 5 丁目 717 番 1 号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 広松 一男

長崎市深堀町 5 丁目 717 番 1 号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂間 暁 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 靱性の優れた耐食材料

(57) 【要約】

【目的】 靱性が良好で溶接割れ等を起こさず、曲げ加工性および高温強度も炭素鋼程度で、かつ高温耐食性の優れた材料を提供する。

【構成】 本発明による耐食材料は、重量比で炭素：0.08%以下、シリコン：0.4%以下、マンガン：1%以下、クロム：13.0～15.0%、モリブデン：1.5%以下、ニッケル：0.2～2.0%、ニオブ：0.1～0.25%、チタン：0.15%以下、窒素：0.06%以下、及び不可避免の不純物を含み残部が鉄からなる。この耐食材料は溶接熱影響部でも衝撃値が高く、また、その耐食性も従来の 12Cr 鋼の 3 倍以上である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量比で炭素：0.08%以下、シリコン：0.4%以下、マンガン：1%以下、クロム 13.0～15.0%、モリブデン：1.5%以下、ニッケル：0.2～2.0%、ニオブ：0.1～0.25%、チタン：0.15%以下、窒素：0.06%以下、及び不可避免的不純物を含み残部が鉄からなる靱性の優れた耐食材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ボイラ用熱交換器管材に好適な靱性の優れた耐食材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ボイラ蒸発器管に使用されるチューブ材料には、350℃以下では主に炭素鋼、500℃以下では主に低合金鋼、550℃以下では主に 9～12Cr 鋼、それ以上の温度域では主にオーステナイト系ステンレス鋼が使用される。これらの使用区分は主に高温強度によって選択されている。一方、ボイラの燃焼ガス等に曝される部分では時に高温の腐食が問題となる。特に火

炉内では燃焼の輻射をまともに受けチューブ表面の温度が上がりやすく、また燃焼条件によっては還元雰囲気となって腐食雰囲気形成されるにもかかわらず高温強度面からは炭素鋼または低合金鋼で充分なことからこれらの材料が使用されるため耐食性不足となって火炉蒸発器管は腐食を生じることがある。

【0003】 そのような腐食を防止するためには Cr 成分の多い材料が有効であるが、ボイラ内の腐食を防止するためには少なくとも 12% 以上の Cr 添加鋼が必要である。現在ボイラの熱交換器に使用できる材料としては 12Cr 鋼や 17Cr 鋼等のフェライト系鋼および 18Cr-8Ni 鋼等のオーステナイト系ステンレス鋼がある。この内 12Cr 鋼は耐食性が少し不足、オーステナイト系ステンレス鋼はチューブ内面に高温水が通るような場所では応力腐食割れの心配がある。またフェライト系の 17Cr 鋼は溶接部の靱性が低いため溶接割れあるいは曲げ応力が加わった時の脆性破壊が心配である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は靱性が良好で溶接割れ等を起こさず、曲げ加工性および高温強度も従来の炭素鋼程度で、かつ高温耐食性の優れた材料を提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は前記課題を解決できる材料として、重量比で炭素：0.08%以下、シリコン：0.4%以下、マンガン：1%以下、クロム 13.0～15.0%、モリブデン：1.5%以下、ニッケル：0.2～2.0%、ニオブ：0.1～0.25%、チタン：0.15%以下、窒素：0.06%以下、及び不可避免的不純物を含み残部が鉄からなる靱性の優

れた耐食材料を提供する。

【0006】

【作用】 以下に本発明による材料における成分限定理由を述べる。

【0007】 炭素 (C) : C は炭化物を形成し高温強度を向上させるが、0.1%を越えるとマルテンサイト相を生成し溶接部に於ける組織が不安定となる。また過剰な炭化物を形成し靱性を低下させないため 0.08%以下とする。

10 【0008】 シリコン (Si) : Si は脱酸材として有用な元素であるが、必要以上の添加は靱性を低下させるため 0.4%以下とする。

【0009】 マイガン (Mn) : Mn も脱酸材として有用な元素である。この元素も必要以上に添加すると靱性を低下させるため 1%以下とする。

【0010】 クロム (Cr) : Cr は耐食性の改善に最も有効な元素で、目標の高温耐食性を得るには 13%以上を必要とするが過剰の添加は靱性を低下させるため 13%以上、15%以下とする。

20 【0011】 モリブデン (Mo) : Mo はマトリックスに固溶し特に高温強度の向上に効果があるが、過剰の添加は靱性を低下させるため 1.5%以下とする。

【0012】 ニオブ (Nb) : Nb は炭化物を形成し結晶粒を細粒化し靱性の向上に効果があるが、過剰の添加は靱性を低下させるため 0.1%以上、0.25%以下とする。

【0013】 チタン (Ti) : Ti も炭化物を形成して結晶粒を細粒化し靱性の向上に効果があるが、過剰の添加は靱性を低下させるので 0.15%以下とする。

30 【0014】 ニッケル (Ni) : Ni は焼入れ性を向上させマルテンサイトを増やし靱性を向上させるが、高価な元素であり過度の添加はコスト上昇を招くので 0.2～2.0%とする。

【0015】 窒素 (N) : N は焼入れ性を向上させマルテンサイトを増やし靱性を向上させるが、過度の添加は靱性を劣化させるので 0.06%以下とする。

【0016】

【実施例】 以下に、実施例に基づいて本発明を説明する。本発明の高温耐食材料は、基本的に Cr を 13%以上にして耐食性を持たせながらいかにしてボイラ用熱交換器管材として必要な高温強度、溶接性および曲げ加工性を確保するか、特にこれまで高 Cr 鋼の弱点である靱性をいかに改善するかという点に主眼を置いている。

【0017】 本発明材及び比較材の鉄以外の化学成分を表 1 に示す。材料番号 A から D までは本発明による材料、E から M までは比較材である。全ての材料は 50 kg の真空高周波溶解炉にて溶製した後、高温で鍛造しその後 950℃で焼きならしを行ない、次いで 730℃で焼鈍した。各材料の常温に於ける引張試験、衝撃試験および硬さ測定の結果を表 2 に示す。

【0018】

\* \* 【表1】

本発明材及び比較材の化学成分

単位: wt%

| 材料番号 | C     | Si   | Mn   | Cr   | Mo   | Nb   | Ti   | Ni   | N     |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| A    | 0.062 | 0.02 | 0.78 | 14.3 | -    | 0.22 | -    | 0.32 | -     |
| B    | 0.042 | 0.05 | 0.65 | 13.2 | 1.07 | 0.14 | -    | 0.87 | -     |
| C    | 0.072 | 0.03 | 0.53 | 14.9 | 0.64 | 0.18 | 0.08 | 1.55 | -     |
| D    | 0.056 | 0.04 | 0.81 | 14.8 | 0.55 | 0.16 | -    | 0.58 | 0.032 |
| E    | 0.094 | 0.04 | 0.70 | 14.6 | 0.55 | 0.21 | -    | 0.74 | -     |
| F    | 0.058 | 0.12 | 1.25 | 13.8 | 0.64 | 0.18 | -    | 0.43 | -     |
| G    | 0.043 | 0.03 | 0.62 | 15.8 | 0.70 | 0.18 | -    | 0.65 | -     |
| H    | 0.066 | 0.04 | 0.87 | 14.2 | 1.85 | 0.19 | -    | 0.51 | -     |
| I    | 0.048 | 0.02 | 0.68 | 14.4 | 0.45 | -    | -    | 0.86 | -     |
| J    | 0.038 | 0.01 | 0.54 | 13.9 | 0.92 | 0.32 | -    | 1.20 | -     |
| K    | 0.062 | 0.03 | 0.85 | 14.5 | 0.46 | 0.17 | 0.18 | 0.45 | -     |
| L    | 0.070 | 0.04 | 0.98 | 14.3 | 0.66 | 0.20 | -    | -    | -     |
| M    | 0.066 | 0.05 | 1.01 | 14.7 | 0.83 | 0.19 | -    | 1.04 | 0.065 |

【0019】

※ ※ 【表2】

本発明材及び比較材の引張性質、衝撃値および硬さ

| 材料<br>番号 | 引 張 試 験 結 果                      |                                |           |           | Vノッチ<br>シャルピー<br>衝撃値<br>(kg-m/mm <sup>2</sup> ) | ビッカース<br>硬さ<br>(Hv) |
|----------|----------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|---|---------------------|
|          | 0.2%耐力<br>(kgf/mm <sup>2</sup> ) | 引張強さ<br>(kgf/mm <sup>2</sup> ) | 伸び<br>(%) | 絞り<br>(%) |   |                     |
| A        | 38.4                             | 54.8                           | 36.0      | 62.6      | 15.2  | 172                 |
| B        | 35.8                             | 51.2                           | 38.8      | 64.8      | 12.6  | 165                 |
| C        | 44.2                             | 59.0                           | 34.3      | 60.4      | 13.2  | 181                 |
| D        | 37.6                             | 54.0                           | 37.4      | 63.7      | 11.8  | 170                 |
| E        | 53.8                             | 62.2                           | 30.7      | 55.3      | 3.2   | 208                 |
| F        | 39.2                             | 55.5                           | 36.8      | 60.7      | 2.8   | 174                 |
| G        | 36.8                             | 53.1                           | 38.3      | 62.7      | 2.9   | 168                 |
| H        | 41.6                             | 57.6                           | 36.8      | 61.1      | 2.8   | 185                 |
| I        | 34.7                             | 52.5                           | 35.8      | 58.4      | 3.4   | 166                 |
| J        | 32.2                             | 50.9                           | 33.6      | 53.5      | 2.1   | 152                 |
| K        | 38.2                             | 55.0                           | 30.8      | 50.2      | 1.8   | 170                 |
| L        | 43.0                             | 58.2                           | 33.8      | 58.4      | 2.0   | 184                 |
| M        | 42.0                             | 59.2                           | 34.0      | 55.2      | 2.8   | 192                 |

【0020】AからDの本発明材に比べEからMの材料の衝撃値が劣ることが判る。Eの材料はCが過剰であるため、Fの材料はSi及びMnが過剰であるため、Gの材料はCrが過剰であるため、Hの材料はMoが過剰であるため、Iの材料はNbを含まないため、Jの材料はNbが過剰であるため、Kの材料はTiが過剰であるため、Lの材料はNiを含まないため、またMの材料はNが過剰であるため、それぞれ靱性を表す衝撃値が低い。

【0021】Eの材料はCが過剰であるため、ビッカース硬さがHv200を超えており曲げ加工性の点で問題がある。さらに比較的衝撃値が良好なIについては表3

50に示すように溶接熱影響部を再現した熱処理を行なうと

結晶粒が粗大化するため衝撃値が著しく劣化する。これはNbが添加されておらず結晶粒の微細化が行なわれな

【0022】

【表3】

溶接熱影響部再現熱処理後の衝撃値

| 材料番号 | Vノッチシャルピー衝撃値<br>(kg-m/mm <sup>2</sup> ) |
|------|---|
| A    | 11.6                                    |
| B    | 9.6                                     |
| C    | 8.2                                     |
| D    | 6.8                                     |
| I    | 0.2                                     |
| J    | 1.8                                     |
| K    | 1.4                                     |
| L    | 1.8                                     |

熱処理条件：1150℃×10min 空冷  
+700℃×30min 炉冷

【0023】J、KおよびLの材料は再現熱処理を行なうと更に衝撃値が下がっている。この溶接熱影響部を再現した熱処理後でも本発明による材料は良好な衝撃値を有している。本発明材の耐食性を表4に示す。腐食雰囲気は塩素成分を含む燃料を燃焼するボイラの火炉の条件を再現した。比較材はJISのSTBA26(9%Cr)とSUS410(12Cr)を用いた。Crが9%及び12%では大きな腐食重量減を示すのに対し本発明 30

による材料は優れた耐食性を示し、従来の12Cr鋼の3倍以上の耐食性を有することが判る。

【0024】

【表4】

本発明材の耐食性

| 材料番号                | 腐食重量減<br>(mg/mm <sup>2</sup> /100hr) |
|---------------------|--------------------------------------|
| A                   | 11.8                                 |
| B                   | 15.8                                 |
| C                   | 8.5                                  |
| D                   | 10.2                                 |
| JIS STBA26(9Cr-1Mo) | 45.5                                 |
| JIS SUS410(12Cr)    | 38.2                                 |

腐食試験条件

- (1) 方法：合成灰埋没法
- (2) 試験灰：30% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+45% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
+20% Na<sub>2</sub>S+5% NaCl
- (3) 試験ガス：1% SO<sub>2</sub>+5% O<sub>2</sub>+10% CO<sub>2</sub>  
+20% H<sub>2</sub>O +Bal N<sub>2</sub>
- (4) 温度・時間：450℃×100hr

【0025】

【発明の効果】本発明の高温耐食材は、優れた耐食性を有し、靱性が優れており特に溶接部に於ける靱性低下の少ない材料であることから、腐食性の厳しい産業用ボイラを中心に火炉蒸発器管に使用することができる。これにより安定した操業が可能になると共に、腐食による定期的なチューブ更新を行なう必要がなく資源節約になる。